

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

①9 BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

⑫ Offenlegungsschrift  
⑩ DE 196 22 443 A 1

⑤1 Int. Cl.:  
C 11 D 1/83  
C 11 D 17/00

②1 Aktenzeichen: 196 22 443.8  
②2 Anmeldetag: 5. 6. 96  
④3 Offenlegungstag: 11. 12. 97

DE 196 22 443 A 1

⑦1 Anmelder:  
Henkel KGaA, 40589 Düsseldorf, DE

⑦2 Erfinder:  
Schnepp, Kathrin, Dr., 40595 Düsseldorf, DE; Larson,  
Bernd, Dr., 41812 Erkelenz, DE; Liphard, Maria, Dr.,  
45279 Essen, DE; Böcker, Monika, Dr., 42799  
Leichlingen, DE; Kühne, Norbert, 42781 Haan, DE;  
Wiche, Adolf, 40597 Düsseldorf, DE; Hönges, Edgar,  
40724 Hilden, DE; Schulze, Wieland, 40764  
Langenfeld, DE

⑤4 Granuliare Waschmittel, enthaltend optischen Aufheller

⑤7 Bei granularen Waschmitteln, insbesondere mit hoher  
Schüttdichte, sollte der optische Weißendruck verbessert  
werden. Dies gelang im wesentlichen durch das Aufbringen  
einer Mischung aus optischem Aufheller und nichtionischem  
Tensid.

DE 196 22 443 A 1

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

BUNDESDRUCKEREI 10. 97 702 050/106

12/23

## Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein granulares Waschmittel, insbesondere mit hoher Schüttdichte, das optischen Aufheller enthält, und ein besonderes Verfahren zu dessen Herstellung.

Granulare Waschmittel enthalten normalerweise neben den für den Waschprozeß unverzichtbaren Inhaltsstoffen wie Tensiden und Buildermaterialien in der Regel weitere Bestandteile, die man unter dem Begriff Waschhilfsstoffe zusammenfassen kann und die so unterschiedliche Wirkstoffgruppen wie Schaumregulatoren, Vergrauungsinhibitoren, Bleichmittel, Bleichaktivatoren und Farbübertragungsinhibitoren umfassen. Zu derartigen Hilfsstoffen gehören auch Substanzen, welche auf die Fasern gewaschener, sauberer Textilien aufziehen und die nach dem Waschen üblicherweise vorhandene schwache Gelbfärbung ursprünglich weißer Textilien kompensieren sollen. Diese Substanzen werden als optische Aufheller bezeichnet. Sie wirken im gewünschten Sinne normalerweise dadurch, daß sie einen Teil der unsichtbaren ultravioletten Strahlung in längerwelliges blaues Licht umwandeln. Der gelbliche Ton gewaschener Wäsche kann auf die partielle Absorption von Licht des blauen Bereichs aus dem Spektrum von weißem Licht zurückgeführt werden. Durch die erhöhte Emission blauen Lichtes durch den optischen Aufheller wird diese partielle Absorption ausgeglichen, so daß sich in der Summe der Eindruck strahlend weißer Wäsche ergibt. Ein Nebeneffekt des Einsatzes optischer Aufheller besteht darin, daß auch das granulare Waschmittel, welches diesen enthält, leuchtend weiß erscheint, was vom Verbraucher positiv aufgenommen wird.

Bei der Herstellung sprühgetrockneter Waschmittelpulver wird der optische Aufheller üblicherweise in die zu versprühende wäßrige Aufschlammung der Waschmittelbestandteile eingearbeitet. Bekanntlich ist bei dieser Herstellungsweise das erreichbare Schüttgewicht der hergestellten granularen Produkte beschränkt. So ist es normalerweise nicht möglich, Waschmittel mit Schüttgewichten über ca. 500 g/l allein durch Sprühtrocknen herzustellen. Andererseits werden vom Verbraucher möglichst kompakte Waschmittel gefordert.

In der internationalen Patentanmeldung WO 95/1358 A1 ist vorgeschlagen worden, granulare Mittel mit erhöhtem Schüttgewicht durch verdichtende Agglomeration herzustellen, wobei der optische Aufheller den flüssigen Komponenten beigegeben werden soll, die mit Feststoffen derart vermischt werden, daß die Feststoffpartikel miteinander verkleben und das Mittel mit hohem Schüttgewicht ergeben.

Eine weitere Möglichkeit zur Herstellung von Wasch- oder Reinigungsmitteln mit erhöhter Schüttdichte wird in der europäischen Patentschrift EP 0 486 592 B1 beschrieben. Dort wird vorgeschlagen, ein homogenes Vorgemisch aus Waschmittelinhaltsstoffen bei hohen Drucken von 25 bis 200 bar durch eine Lochform strangförmig zu verpressen und den Strang auf eine vorzubestimmende Granulatdimension zuzuschneiden. Üblicherweise geht in das zu verpressende Vorgemisch ein sprühgetrocknetes Pulver ein, welches zumindest einen Teil der im fertigen Waschmittel benötigten Inhaltsstoffe enthält. Wenn man ein sogenanntes Turmpulver einsetzt, in welches der optische Aufheller durch Mitversprühen eingearbeitet worden ist und das diesen daher in mehr oder weniger homogener Verteilung enthält, beobachtet man manchmal eine nur unzureichende Weiße des Fertigprodukts, da das kugelförmige Extrudat wegen seiner im Vergleich zu auf andere Weise hergestellten pulverförmigen Waschmitteln geringen Oberfläche relativ dunkel erscheint. Dies tritt noch verstärkt auf bei Verwendung höherer Anteile anderer, von optischem Aufheller freier Bestandteile im zu extrudierenden Vorgemisch. Auch wenn sämtliche Komponenten des für die Extrusion vorgesehenen Vorgemischs optischen Aufheller enthalten, ergibt sich keine wesentliche Verbesserung.

Überraschenderweise wurde nun gefunden, daß dieses Problem gelöst werden kann, wenn man auf das Extrudat eine Mischung aus optischem Aufheller, nichtionischem Tensid und Wasser aufbringt.

Gegenstand der Erfindung ist demgemäß ein Verfahren zur Herstellung granularer Waschmittel mit einer Schüttdichte von mindestens 600 g/l, wobei man ein homogenes Vorgemisch aus Waschmittelinhaltsstoffen bei hohen Drucken von 25 bis 200 bar durch eine Lochform strangförmig verpreßt, den Strang auf eine vorzubestimmende Granulatdimension zuschneidet und anschließend gegebenenfalls weitere teilchenförmige Waschmittelinhaltsstoffe zumischt, welches dadurch gekennzeichnet ist, daß man auf das Extrudat eine flüssige Mischung aus optischem Aufheller und nichtionischem Tensid aufbringt.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein teilchenförmiges Waschmittel mit einer Schüttdichte von mindestens 600 g/l, enthaltend mindestens eine extrudierte Komponente sowie gegebenenfalls weitere, nicht extrudierte granulare Komponenten, welches dadurch gekennzeichnet ist, daß mindestens eine extrudierte Komponente einen zumindest partiellen Überzug aus einer Mischung aus nichtionischem Tensid und optischem Aufheller aufweist.

Die Erfindung ist nicht auf extrudierte Mittel mit hoher Schüttdichte beschränkt, sondern kann auf beliebige, aus einer oder mehreren granularen Komponenten zusammengesetzte teilchenförmige Mittel angewendet werden. Sie betrifft in einem weiteren Gegenstand ein teilchenförmiges, gewünschtenfalls aus mehreren granularen Komponenten zusammengesetztes Waschmittel, welches optischen Aufheller enthält und dadurch gekennzeichnet ist, daß es mindestens eine granulare Komponente enthält, welche einen zumindest partiellen Überzug aus einer Mischung aus nichtionischem Tensid und optischem Aufheller aufweist. In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung wird die genannte Mischung auf ein sprühgetrocknetes Turmpulver aufgebracht. Derartige Mittel können in einfacher Weise durch Aufbringen einer flüssigen Mischung aus optischem Aufheller und nichtionischem Tensid auf das teilchenförmige Mittel oder mindestens einer granularen Komponente des aus mehreren granularen Komponenten bestehenden Mittels hergestellt werden.

Die optischen Aufheller können unter allen den oben beschriebenen Effekt zeigenden bekannten Verbindungen ausgewählt werden. Vorzugsweise handelt es sich um Derivate der Diaminostilbendisulfonsäure und/oder Diphenylstyrylsulfonsäure beziehungsweise deren Alkalimetallsalze. Geeignet sind zum Beispiel Salze der 4,4'-Bis(2-anilino-4-morpholino-1,3,5-triazinyl-6-amino)stilben-2,2'-disulfonsäure oder gleichartig aufgebaute Verbindungen, die anstelle der Morpholino-Gruppe eine Diethanolaminogruppe, eine Methylaminogruppe, eine

sprühgetrocknetes Pulver oder auch als ungetrocknete, von ihrer Herstellung noch feuchte, stabilisierte Suspension zum Einsatz kommen. Für den Fall, daß der Zeolith als Suspension eingesetzt wird, kann diese geringe Zusätze an nichtionischen Tensiden als Stabilisatoren enthalten, beispielsweise 1 bis 3 Gew.-%, bezogen auf Zeolith, an ethoxylierten  $C_{12}$ – $C_{18}$ -Fettalkoholen mit 2 bis 5 Ethylenoxidgruppen,  $C_{12}$ – $C_{14}$ -Fettalkoholen mit 4 bis 5 Ethylenoxidgruppen oder ethoxylierten Isotridecanolen. Geeignete Zeolithe weisen eine mittlere Teilchengröße von weniger als 10  $\mu m$  (Volumenverteilung; zu bestimmen zum Beispiel unter Verwendung eines Coulter Counter) auf und enthalten vorzugsweise 18 bis 22 Gew.-%, insbesondere 20 bis 22 Gew.-% an gebundenem Wasser. Zeolithe können sowohl in den extrudierten Komponenten als auch in den nicht-extrudierten granularen Komponenten enthalten sein.

Geeignete Substitute beziehungsweise Teils Substitute für Phosphate und Zeolithe sind kristalline, schichtförmige Natriumsilikate der allgemeinen Formel  $NaMSi_xO_{2x+1} \cdot yH_2O$ , wobei M Natrium oder Wasserstoff bedeutet, x eine Zahl von 1,9 bis 4 und y eine Zahl von 0 bis 20 ist und bevorzugte Werte für x, 2, 3 oder 4 sind. Derartige kristalline Schichtsilikate werden beispielsweise in der europäischen Patentanmeldung EP-A-0 164 514 beschrieben. Bevorzugte kristalline Schichtsilikate der angegebenen Formel sind solche, in denen M für Natrium steht und x die Werte 2 oder 3 annimmt. Insbesondere sind sowohl  $\beta$ - als auch  $\delta$ -Natriumdisilikate  $Na_2Si_2O_5 \cdot yH_2O$  bevorzugt, wobei  $\beta$ -Natriumdisilikate beispielsweise nach dem Verfahren erhalten werden können, das in der internationalen Patentanmeldung WO-A-91/08171 beschrieben ist. Kristalline schichtförmige Natriumsilikate können sowohl in den extrudierten als auch in den nicht-extrudierten granularen Komponenten enthalten sein. Vorzugsweise werden sie jedoch in nicht-extrudierter granularer Form in das Mittel eingebracht. Auch amorphe Silikate, sogenannte röntgenamorphe Silikate, welche in Röntgenbeugungsexperimenten keine scharfen Röntgenreflexe liefern, wie sie für kristalline Substanzen typisch sind, sondern allenfalls ein oder mehrere Maxima der gestreuten Röntgenstrahlung, die eine Breite von mehreren Gradeinheiten des Beugungswinkels aufweisen, können Sekundärwaschvermögen besitzen und als Buildersubstanzen eingesetzt werden. Es kann sogar zu besonders guten Buildereigenschaften führen, wenn die Silikatpartikel bei Elektronenbeugungsexperimenten verwaschene oder sogar scharfe Beugungsmaxima liefern. Dies ist so zu interpretieren, daß die Produkte mikrokristalline Bereiche der Größe 10 nm bis einige Hundert nm aufweisen, wobei Werte bis max. 50 nm und insbesondere bis max. 20 nm bevorzugt sind. Besonders bevorzugt sind dabei Silikate und silikatische Compounds gemäß der deutschen Patentanmeldung DE 44 00 024 oder Silikate und Silikat-Compounds, beispielsweise solche, die im Handel unter den Bezeichnungen Nabion 15<sup>®</sup> oder Britesil<sup>®</sup> (Akzo-PQ) erhältlich sind. Besonders bevorzugt sind auch sprühgetrocknete Natriumcarbonat-Natriumsilikat-Compounds, die zusätzlich Tenside, insbesondere Aniontenside wie Alkylbenzolsulfonate oder Alkylsulfate einschließlich der 2,3-Alkylsulfate enthalten können. Amorphe Silikate und Silikat-Compounds wie die genannten Silikat-Carbonat-Compounds können ebenfalls in den extrudierten wie auch in nicht-extrudierten granularen Komponenten enthalten sein. Zusätzlich zu den Alkalicarbonaten oder anstelle der Alkalicarbonate, insbesondere der Natriumcarbonate, können auch Bicarbonate, insbesondere Natriumbicarbonate in den Mitteln enthalten sein. Als amorphe Silikate werden vor allem Natriumsilikat mit einem molaren Verhältnis  $Na_2O : SiO_2$  von 1 : 1 bis 1 : 4,5, als amorphe Silikate mit Sekundärwaschvermögen vorzugsweise von 1 : 2 bis 1 : 3,0 eingesetzt. Der Gehalt der Mittel an Natriumcarbonat und/oder Natriumbicarbonat beträgt dabei vorzugsweise bis zu 20 Gew.-%, vorteilhafterweise zwischen 5 Gew.-% und 15 Gew.-%. Der Gehalt der Mittel an Natriumsilikat beträgt im allgemeinen bis zu 30 Gew.-% und vorzugsweise zwischen 2 Gew.-% und 25 Gew.-%.

Brauchbare organische Gerüstsubstanzen sind beispielsweise die bevorzugt in Form ihrer Natriumsalze eingesetzten Polycarbonsäuren, wie Citronensäure, Adipinsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Weinsäure, Zuckersäuren, Aminocarbonsäuren, Nitrilotriessigsäure (NTA), sofern ein derartiger Einsatz aus ökologischen Gründen nicht zu beanstanden ist, sowie Mischungen aus diesen. Bevorzugte Salze sind die Salze der Polycarbonsäuren wie Citronensäure, Adipinsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Weinsäure, Zuckersäuren und Mischungen aus diesen. Geeignete polymere Polycarboxylate sind beispielsweise die Natriumsalze der Polyacrylsäure oder der Polymethacrylsäure, beispielsweise solche mit einer relativen Molekülmasse von 800 bis 150 000 (auf Säure bezogen). Geeignete copolymere Polycarboxylate sind insbesondere solche der Acrylsäure mit Methacrylsäure und der Acrylsäure oder Methacrylsäure mit Maleinsäure. Als besonders geeignet haben sich Copolymere der Acrylsäure mit Maleinsäure erwiesen, die 50 bis 90 Gew.-% Acrylsäure und 50 bis 10 Gew.-% Maleinsäure enthalten. Ihre relative Molekülmasse, bezogen auf freie Säuren, beträgt im allgemeinen 5000 bis 200 000, vorzugsweise 10 000 bis 120 000 und insbesondere 50 000 bis 100 000. Insbesondere bevorzugt sind auch Ter- und Quadropolymere, beispielsweise solche, die gemäß der deutschen Patentanmeldung DE-A-43 00 772 als Monomere Salze der Acrylsäure und der Maleinsäure sowie Vinylalkohol beziehungsweise Vinylalkohol-Derivate oder gemäß dem deutschen Patent DE-C-42 21 381 als Monomere Salze der Acrylsäure und der 2-Alkylallylsulfonsäure sowie Zucker-Derivate enthalten. Weitere geeignete Buildersysteme sind Oxidationsprodukte von carboxylgruppenhaltigen Polyglucosanen und/oder deren wasserlöslichen Salzen, wie sie beispielsweise in der internationalen Patentanmeldung WO-A-93/08251 beschrieben werden oder deren Herstellung beispielsweise in der internationalen Patentanmeldung WO-A-93/16110 beschrieben wird. Ebenso sind als weitere bevorzugte Buildersubstanzen auch die bekannten Polyasparaginsäuren beziehungsweise deren Salze und Derivate zu nennen. Weitere geeignete organische Buildersubstanzen sind Polyacetale, welche durch Umsetzung von Dialdehyden mit Polyolcarbonsäuren, die 5 bis 7 C-Atome und mindestens 3 Hydroxylgruppen aufweisen, erhalten werden können, wie beispielsweise in der europäischen Patentanmeldung EP-A-0 280 223 beschrieben. Bevorzugte Polyacetale werden aus Dialdehyden wie Glyoxal, Glutaraldehyd, Terephthalaldehyd sowie deren Gemischen und aus Polyolcarbonsäuren wie Gluconsäure und/oder Glucoheptonsäure erhalten.

Die organischen Buildersubstanzen können sowohl in den extrudierten als auch in den nichtextrudierten granularen Komponenten eingesetzt werden, wobei der Einsatz in der extrudierten Komponente bevorzugt ist.

Unter den als Bleichmittel dienenden, in Wasser  $H_2O_2$  liefernden Verbindungen haben das Natriumperborat-

in diesen beaufschlagten Komponenten der Mittel sowohl Aniontenside als auch Gemische aus anionischen und obengenannten nichtionischen Tensiden in Betracht. Als Aniontenside vom Sulfonat-Typ kommen vorzugsweise  $C_9$ – $C_{13}$ -Alkylbenzolsulfonate, Olefinsulfonate, das heißt Gemische aus Alken- und Hydroxyalkansulfonaten sowie Disulfonaten, wie man sie beispielsweise aus  $C_{12}$ – $C_{18}$ -Monoolefinen mit end- oder innenständiger Doppelbindung durch Sulfonieren mit gasförmigem Schwefeltrioxid und anschließende alkalische oder saure Hydrolyse der Sulfonierungsprodukte erhält, in Betracht. Geeignet sind auch Alkansulfonate, die aus  $C_{12}$ – $C_{18}$ -Alkanen beispielsweise durch Sulfochlorierung oder Sulfoxidation mit anschließender Hydrolyse beziehungsweise Neutralisation gewonnen werden. Weiterhin geeignet sind auch die Ester von  $\alpha$ -Sulfofettsäuren (Estersulfonate), zum Beispiel die  $\alpha$ -sulfonierten Methylester der hydrierten Kokos-, Palmkern- oder Talgfettsäuren, sowie deren Disalze. So kommen auch sulfurierte Fettsäureglycerinester in Betracht. Unter Fettsäureglycerinestern sind die Mono-, Di- und Triester sowie deren Gemische zu verstehen, wie sie bei der Herstellung durch Veresterung von einem Monoglycerin mit 1 bis 3 Mol Fettsäure oder bei der Umesterung von Triglyceriden mit 0,3 bis 2 Mol Glycerin erhalten werden. Bevorzugte sulfurierte Fettsäureglycerinester sind dabei die Sulfierprodukte der Glyceride von gesättigten Fettsäuren mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, beispielsweise der Capronsäure, Caprylsäure, Caprinsäure, Myristinsäure, Laurinsäure, Palmitinsäure, Stearinsäure oder Behensäure. Die Sulfierprodukte stellen ein komplexes Gemisch dar, das Mono-, Di- und Triglyceridsulfonate mit  $\alpha$ -ständiger und/oder innenständiger Sulfonsäuregruppierung enthält. Als Nebenprodukte bilden sich sulfonierte Fettsäuresalze, Glyceridsulfate, Glycerinsulfate, Glycerin und Seifen. Geht man bei der Sulfurierung von gesättigten Fettsäuren oder gehärteten Fettsäureglycerinestergemischen aus, so kann der Anteil der  $\alpha$ -sulfonierten Fettsäure-Disalze je nach Verfahrensführung durchaus bis etwa 60 Gew.-% betragen. Als Alk(en)ylsulfate werden die Alkali- und insbesondere die Natriumsalze der Schwefelsäurehalbesten der  $C_{12}$ – $C_{18}$ -Fettalkohole beispielsweise aus Kokosfettalkohol, Talgfettalkohol, Lauryl-, Myristyl-, Cetyl- oder Stearylalkohol oder der  $C_{10}$ – $C_{20}$ -Oxoalkohole und diejenigen Halbesten sekundärer Alkohole dieser Kettenlänge bevorzugt. Weiterhin bevorzugt sind Alk(en)ylsulfate der genannten Kettenlänge, welche einen synthetischen, auf petrochemischer Basis hergestellten geradkettigen Alkylrest enthalten, die ein analoges Abbauverhalten besitzen wie die adäquaten Verbindungen auf der Basis von fettchemischen Rohstoffen. Aus waschtechnischem Interesse sind  $C_{16}$ – $C_{18}$ -Alk(en)ylsulfate insbesondere bevorzugt. Dabei kann es auch von besonderem Vorteil und insbesondere für maschinelle Waschmittel von Vorteil sein,  $C_{16}$ – $C_{18}$ -Alk(en)ylsulfate in Kombination mit niedriger schmelzenden Aniontensiden und insbesondere mit solchen Aniontensiden, die einen niedrigeren Krafft-Punkt aufweisen und bei relativ niedrigen Waschttemperaturen von beispielsweise Raumtemperatur bis  $40^\circ\text{C}$  eine geringe Kristallisationsneigung zeigen, einzusetzen. In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung enthalten die Mittel daher Mischungen aus kurzkettigen und langkettigen Fettalkylsulfaten, vorzugsweise Mischungen aus  $C_{12}$ – $C_{14}$ -Fettalkylsulfaten oder  $C_{12}$ – $C_{18}$ -Fettalkylsulfaten mit  $C_{16}$ – $C_{18}$ -Fettalkylsulfaten oder  $C_{12}$ – $C_{16}$ -Fettalkylsulfaten mit  $C_{16}$ – $C_{18}$ -Fettalkylsulfaten. In einer weiteren Ausführungsform der Erfindung werden jedoch nicht nur gesättigte Alkylsulfate, sondern auch ungesättigte Alkenylsulfate mit einer Alkenylkettenlänge von vorzugsweise  $C_{16}$  bis  $C_{22}$  eingesetzt. Dabei sind insbesondere Mischungen aus gesättigten, überwiegend aus  $C_{16}$  bestehenden sulfurierten Fettalkoholen und ungesättigten, überwiegend aus  $C_{18}$  bestehenden sulfurierten Fettalkoholen bevorzugt, beispielsweise solche, die sich von festen oder flüssigen Fettalkoholmischungen des Typs HD-Ocenol® (Handelsprodukt der Anmelderin) ableiten. Dabei sind Gewichtsverhältnisse von Alkylsulfaten zu Alkenylsulfaten von 10 : 1 bis 1 : 2 und insbesondere von etwa 5 : 1 bis 1 : 1 bevorzugt. Auch 2,3-Alkylsulfate, welche beispielsweise gemäß den US-Patentschriften 3,234,258 oder 5,075,041 hergestellt und als Handelsprodukte der Shell Oil Company unter dem Namen DAN® erhalten werden können, können geeignete Aniontenside sein. Die Schwefelsäuremonoester der mit 1 bis 6 Mol Ethylenoxid ethoxylierten geradkettigen oder verzweigten  $C_7$ – $C_{21}$ -Alkohole, wie 2-Methylverzweigte  $C_9$ – $C_{11}$ -Alkohole mit im Durchschnitt 3,5 Mol Ethylenoxid (EO) oder  $C_{12}$ – $C_{18}$ -Fettalkohole mit 1 bis 4 EO, können geeignet sein. Sie werden in Waschmitteln aufgrund ihres hohen Schaumverhaltens nur in relativ geringen Mengen, beispielsweise in Mengen von 1 bis 5 Gew.-%, eingesetzt. Bevorzugte Aniontenside sind auch die Salze der Alkylsulfobbernsteinsäure, die auch als Sulfosuccinate oder als Sulfobbernsteinsäureester bezeichnet werden, und die Monoester und/oder Diester der Sulfobbernsteinsäure mit Alkoholen, vorzugsweise Fettalkoholen und insbesondere ethoxylierten Fettalkoholen darstellen. Bevorzugte Sulfosuccinate enthalten  $C_6$ - bis  $C_{18}$ -Fettalkoholreste oder Mischungen aus diesen. Insbesondere bevorzugte Sulfosuccinate enthalten einen Fettalkoholrest, der sich von ethoxylierten Fettalkoholen ableitet, die für sich betrachtet nichtionische Tenside wie oben beschrieben darstellen. Dabei sind wiederum Sulfosuccinate, deren Fettalkohol-Reste sich von ethoxylierten Fettalkoholen mit eingegrenzter Homologenverteilung ableiten, besonders bevorzugt. Ebenso ist es auch möglich, Alk(en)ylbernsteinsäure mit vorzugsweise 8 bis 18 Kohlenstoffatomen in der Alk(en)ylkette oder deren Salze einzusetzen.

Zu den besonders bevorzugten Aniontensiden gehören Alkylbenzolsulfonate und/oder sowohl geradkettige als auch verzweigte Alkylsulfate.

Zusätzlich zu den synthetischen anionischen Tensiden kommen auch Seifen, vorzugsweise in Mengen von 0,1 bis 5 Gew.-%, bezogen auf das gesamte Mittel, in Betracht. Geeignet sind beispielsweise gesättigte Fettsäureseifen, wie die Salze der Laurinsäure, Myristinsäure, Palmitinsäure, Stearinsäure, hydrierte Erucasäure und Behensäure sowie insbesondere aus natürlichen Fettsäuren, zum Beispiel Kokos-, Palmkern- oder Talgfettsäuren, abgeleitete Seifengemische.

Die anionischen Tenside inklusive der Seifen können in Form ihrer Natrium-, Kalium- oder Ammoniumsalze sowie als lösliche Salze organischer Basen, wie Mono-, Di- oder Triethanolamin, vorliegen. Vorzugsweise liegen die anionischen Tenside in Form ihrer Natrium- oder Kaliumsalze, insbesondere in Form der Natriumsalze vor.

Als anorganische Buildersubstanz eignet sich beispielsweise feinkristalliner, synthetischer und gebundenes Wasser enthaltender Zeolith in Waschmittelqualität. Geeignet sind insbesondere Zeolith A und/oder P sowie gegebenenfalls Zeolith X und Mischungen aus Zeolith A und Zeolith X und/oder Zeolith P. Der Zeolith kann als

Anilino-Gruppe oder eine 2-Methoxyethylaminogruppe tragen. Weiterhin können optische Aufheller vom Typ der substituierten Diphenylstyryle anwesend sein, zum Beispiel die Alkalisalze des 4,4'-Bis(2-sulfo-2-styryl)-diphenyls, 4,4'-Bis(4-chlor-3-sulfo-2-styryl)-diphenyls, oder 4-(4-Chlor-2-styryl)-4'-(2-sulfo-2-styryl)-diphenyls. Auch Gemische der vorgenannten optischen Aufheller können verwendet werden. Bevorzugt sind Mischungen der Handelsprodukte Blankophor® MBBH und Tinopal® CBS-X, insbesondere in Gewichtsverhältnissen von 6 : 1 bis 2 : 1.

Als nichtionische Tensiden werden vorzugsweise alkoxylierte, vorteilhafterweise ethoxylierte, insbesondere primäre Alkohole mit vorzugsweise 8 bis 18 C-Atomen und durchschnittlich 1 bis 12 Mol Ethylenoxid (EO) pro Mol Alkohol eingesetzt, in denen der Alkoholrest linear oder bevorzugt in 2-Stellung methylierter Rest sein kann beziehungsweise lineare und methylierter Reste im Gemisch enthalten kann, so wie sie üblicherweise in Oxoalkoholresten vorliegen. Insbesondere sind jedoch Alkoholethoxylate mit linearen Resten aus Alkoholen nativen Ursprungs mit 12 bis 18 C-Atomen, zum Beispiel aus Kokos-, Palm-, Talg- oder Oleylalkohol, und durchschnittlich 2 bis 8 EO pro Mol Alkohol bevorzugt. Zu den bevorzugten ethoxylierten Alkoholen gehören beispielsweise C<sub>12</sub>-C<sub>14</sub>-Alkohole mit 3 EO oder 4 EO, C<sub>9</sub>-C<sub>11</sub>-Alkohole mit 7 EO, C<sub>13</sub>-C<sub>15</sub>-Alkohole mit 3 EO, 5 EO, 7 EO oder 8 EO, C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub>-Alkohole mit 3 EO, 5 EO oder 7 EO und Mischungen aus diesen, wie Mischungen aus C<sub>12</sub>-C<sub>14</sub>-Alkohol mit 3 EO und C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub>-Alkohol mit 5 EO. Die angegebenen Ethoxylierungsgrade stellen statistische Mittelwerte dar, die für ein spezielles Produkt eine ganze oder eine gebrochene Zahl sein können. Bevorzugte Alkoholethoxylate weisen eine eingeeengte Homologenverteilung auf (narrow range ethoxylates, NRE). Zusätzlich zu diesen nichtionischen Tensiden können auch Fettalkohole mit mehr als 12 EO eingesetzt werden. Beispiele hierfür sind Talgfettalkohol mit 14 EO, 25 EO, 30 EO oder 40 EO. Außerdem können als weitere nichtionische Tenside auch Alkylglykoside der allgemeinen Formel R<sup>1</sup>O(G)<sub>x</sub> eingesetzt werden, in der R<sup>1</sup> einen primären geradkettigen oder methylierter Rest, insbesondere in 2-Stellung methylierter Resten aliphatischen Rest mit 8 bis 22, vorzugsweise 12 bis 18 C-Atomen bedeutet und G für eine Glykoseeinheit mit 5 oder 6 C-Atomen, vorzugsweise für Glucose, steht. Der Oligomerisierungsgrad x, der die Verteilung von Monoglykosiden und Oligoglykosiden angibt, ist eine beliebige Zahl zwischen 1 und 10; vorzugsweise liegt x bei 1,2 bis 1,4. Eine weitere Klasse bevorzugt eingesetzter nichtionischer Tenside, die entweder als alleiniges nichtionisches Tensid oder in Kombination mit anderen nichtionischen Tensiden, insbesondere zusammen mit alkoxylierten Fettalkoholen und/oder Alkylglykosiden, eingesetzt werden, sind alkoxylierte, vorzugsweise ethoxylierte oder ethoxylierte und propoxylierte Fettsäurealkylester, vorzugsweise mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen in der Alkylkette, insbesondere Fettsäuremethylester, wie sie beispielsweise in der japanischen Patentanmeldung JP 58/217598 beschrieben sind oder die vorzugsweise nach dem in der internationalen Patentanmeldung WO-A-90/13533 beschriebenen Verfahren hergestellt werden. Auch nichtionische Tenside vom Typ der Aminoxide, beispielsweise N-Kokosalkyl-N,N-dimethylaminoxid und N-Talgalkyl-N,N-dihydroxyethylaminoxid, und der Fettsäurealkanolamide können geeignet sein. Die Menge dieser nichtionischen Tenside beträgt vorzugsweise nicht mehr als die der ethoxylierten Fettalkohole, insbesondere nicht mehr als die Hälfte davon. Weitere geeignete Tenside sind Fettsäurepolyhydroxyamide der Formel (I),



in der R<sup>2</sup>CO für einen aliphatischen Acylrest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, R<sup>3</sup> für Wasserstoff, einen Alkyl- oder Hydroxyalkylrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und [Z] für einen linearen oder verzweigten Polyhydroxyalkylrest mit 3 bis 10 Kohlenstoffatomen und 3 bis 10 Hydroxylgruppen steht. Bei den Fettsäurepolyhydroxyamiden handelt es sich um bekannte Stoffe, die üblicherweise durch reduktive Aminierung eines reduzierenden Zuckers mit Ammoniak, einem Alkylamin oder einem Alkanolamin und nachfolgende Acylierung mit einer Fettsäure, einem Fettsäurealkylester oder einem Fettsäurechlorid erhalten werden können. Vorzugsweise leiten sich die Fettsäurepolyhydroxyamide von reduzierenden Zuckern mit 5 oder 6 Kohlenstoffatomen, insbesondere von der Glucose ab.

Die erfindungsgemäß auf das Waschmittel oder zumindest eine Komponente, welche vorzugsweise durch Extrusion hergestellt wurde, des Waschmittels aufzubringenden Mischungen enthalten vorzugsweise 20 Gew.-% bis 35 Gew.-%, insbesondere 24 Gew.-% bis 29 Gew.-% optischen Aufheller, 60 Gew.-% bis 80 Gew.-%, insbesondere 71 Gew.-% bis 76 Gew.-% nichtionisches Tensid und bis zu 10 Gew.-%, insbesondere 0,01 Gew.-% bis 7 Gew.-% Wasser. Sonstige die Herstellung der Mittel und ihre Waschleistung nicht behindernde Substanzen können enthalten sein, sind vorzugsweise jedoch abwesend. Vorzugsweise werden 0,3 Gew.-% bis 2 Gew.-%, insbesondere 0,5 Gew.-% bis 1,5 Gew.-%, jeweils bezogen auf gesamtes Waschmittel, der Mischung aus optischem Aufheller und nichtionischem Tensid aufgebracht. Falls das erfindungsgemäße granuläre Mittel aus mehreren teilchenförmigen Komponenten besteht, sind vorzugsweise mindestens 30 Gew.-% der teilchenförmigen Komponenten mit der Mischung aus optischem Aufheller und nichtionischem Tensid beaufschlagt.

Im Rahmen der Beschreibung der Waschmittel gemäß der Erfindung werden extrudierte Komponenten zu den granulären Komponenten gezählt. In den Fällen, in denen es unerheblich ist, ob eine Komponente extrudiert ist oder nicht, wird deshalb der übergeordnete Begriff der granulären Komponente gewählt.

Im Zusammenhang mit erfindungsgemäßen Mitteln mit hoher Schüttdichte weist die beaufschlagte extrudierte Komponente vorzugsweise eine Schüttdichte von mindestens 740 g/l, vorzugsweise im Bereich von 750 g/l bis 870 g/l und insbesondere im Bereich von 770 g/l bis 830 g/l auf und ist vorzugsweise mit 65 Gew.-% bis 95 Gew.-%, insbesondere 70 Gew.-% bis 85 Gew.-% im Fertigprodukt enthalten. Der Rest auf 100% besteht aus

Zumischkomponenten, zum Beispiel aus granularen Bleichmitteln oder Bleichaktivatoren, teilchenförmig konfektionierten Schaumregulatoren, Enzymen oder soll release-Wirkstoffen, und/oder in flüssiger Form aufgetragenen Farb- oder Duftstoffen. Auch das Zumischen tensidhaltiger granularer Komponenten, die durch Sprühneutralisation gemäß der deutschen Patentanmeldung DE 44 25 968 A1 oder durch Granulierung und gegebenenfalls gleichzeitige Trocknung in einer Wirbelschicht gemäß der Lehre der internationalen Patentanmeldungen WO-A-93/04162 und WO-A-94/18303 erhalten werden, ist möglich. Die Korngrößenverteilung derartiger nicht-extrudierter tensidhaltiger Granulate sollte aus Homogenitätsgründen nicht grundlegend verschieden von den Korngrößenverteilungen der übrigen Komponenten sein, so daß das Korngrößenspektrum nicht allzu sehr verbreitert wird. Insbesondere nach der Lehre der WO-A-93/04162 lassen sich Granulate in der Wirbelschicht von nahezu beliebiger Korngröße und Korngrößenverteilung herstellen. Besonders bevorzugt sind daher nicht-extrudierte tensidhaltige Granulate, die nahezu kugelförmig sind und eine Korngrößenverteilung aufweisen, die in etwa auch der Korngrößenverteilung einer anderen granularen Komponente, beispielsweise eines Enzym-Granulats, eines Schauminhibitor-Granulats, eines Bleichaktivator-Granulats und insbesondere der extrudierten Komponente entspricht.

Die Mischung aus nichtionischem Tensid und optischem Aufheller kann ausschließlich auf eine, vorzugsweise eine extrudierte, granulare Komponente des Mittels oder auf deren Gemisch mit den weiteren teilchenförmigen Bestandteilen, zum Beispiel durch Besprühen, aufgebracht werden. Dadurch wird ein zumindest partielles, vorzugsweise möglichst vollständiges Umhüllen der extrudierten Komponente mit dem Gemisch aus optischem Aufheller und nichtionischem Tensid erreicht. Vorzugsweise wird das Aufbringen des Gemisches aus optischem Aufheller und nichtionischem Tensid nicht gleichzeitig mit dem Aufdüsen flüssigen Duftstoffs vorgenommen. Daher ist auch die aufzubringende Mischung aus nichtionischem Tensid und optischem Aufheller vorzugsweise frei von Duftstoffen.

Die extrudierte Komponente wird vorzugsweise durch Extrusion eines Vorgemisches hergestellt, das ein sprühgetrocknetes Turmpulver in Mengen von 55 Gew.-% bis 80 Gew.-%, insbesondere 60 Gew.-% bis 70 Gew.-%, jeweils bezogen auf zu extrudierendes Vorgemisch, enthält. Dieses Turmpulver wie auch sonstige Bestandteile des zu extrudierenden Vorgemisches sind vorzugsweise frei von optischen Aufhellern. Im Vorgemisch gegebenenfalls enthaltenes anorganisches Neutralsalz wird vorzugsweise zumindest anteilig, das heißt in Mengen von 10 Gew.-% bis 100 Gew.-%, insbesondere von 30 Gew.-% bis 65 Gew.-%, jeweils bezogen auf den Neutralsalzgehalt im extrudierten Produkt, durch separates Zumischen dem zu extrudierenden Vorgemisch zugeführt. Separates Zumischen soll in diesem Zusammenhang bedeuten, daß das Neutralsalz als Einzelkomponente, beispielsweise als Pulver, oder als Gemisch mehrerer Neutralsalze eingearbeitet wird und nicht als Bestandteil von granularen Komponenten, die sonstige Inhaltsstoffe, beispielsweise Tenside, enthalten. Die Mengen von derart separat zugemischtem Neutralsalz betragen vorzugsweise 1 Gew.-% bis 5 Gew.-%, bezogen auf zu extrudierendes Vorgemisch.

In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung enthalten die Mittel eine oder mehrere extrudierte Komponente(n), wobei der Anteil der extrudierten Komponente(n) 50 Gew.-% bis 80 Gew.-%, bezogen auf das gesamte Mittel, beträgt. Es ist dabei weiterhin bevorzugt, daß mindestens eine der vorhandenen extrudierten Komponenten oder für den Fall, daß nur eine extrudierte Komponente vorliegt, daß dann diese extrudierte Komponente Tenside enthält, wobei der Gehalt jeder extrudierten Komponente an Tensiden weniger als 35 Gew.-%, insbesondere nicht mehr als 15 Gew.-% und vorzugsweise 6 bis 13 Gew.-%, jeweils bezogen auf die extrudierte Komponente, beträgt, wobei die hier betrachteten Tensidmengen lediglich die im zu extrudierenden Vorgemisch enthaltenen, also mitextrudierten Tenside darstellen und der Tensidanteil aus der nach der Extrusion aufgetragenen Mischung aus nichtionischem Tensid und optischem Aufheller unberücksichtigt ist. In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung enthalten die Mittel tensidhaltige extrudierte Komponenten in den Mengen, daß dadurch 0,5 Gew.-% bis 30 Gew.-%, insbesondere 6 Gew.-% bis 25 Gew.-%, jeweils bezogen auf das gesamte Mittel, an Tensiden bereitgestellt werden, wobei auch bei dieser Mengenangabe das Tensid aus der nach der Extrusion aufgetragenen Mischung aus nichtionischem Tensid und optischem Aufheller unberücksichtigt bleibt.

Die extrudierten Komponenten können dabei nach jedem der bekannten Verfahren hergestellt werden. Bevorzugt ist dabei jedoch ein Verfahren gemäß der Lehre des europäischen Patents EP-B-0 486 592 oder der Lehre der internationalen Patentanmeldung WO-A-94/09111. Die Größe der so hergestellten nahezu kugelförmigen Extrudate liegt vorzugsweise zwischen 0,8 mm und 2 mm.

Durch das erfindungsgemäße Verfahren ist es möglich, den sogenannten Weißgrad der Waschmittel, der nach Berger mit Hilfe von Filterfarbmeßgeräten, zum Beispiel dem Gerät RFC3 der Firma Zeiss, auf Werte über 70, insbesondere über 75, zu steigern, während er bei der Einarbeitung gleicher Mengen an optischem Aufheller über das Turmpulver bei Werten deutlich darunter, normalerweise nicht über 65, liegt. Mindestens eine Komponente der erfindungsgemäßen Waschmittel weist nach dem Aufbringen der Mischung aus optischem Aufheller und nichtionischem Tensid vorzugsweise einen Weißgrad über 70, insbesondere 75 bis 82 auf.

Die erfindungsgemäßen Waschmittel und auch ihre mit der Mischung aus optischem Aufheller und nichtionischem Tensid beaufschlagten, insbesondere extrudierten Komponenten können neben der erfindungsgemäßen Umhüllung alle in derartigen Mitteln üblichen Inhaltsstoffe enthalten. Weitere Inhaltsstoffe sind vorzugsweise Tenside, anorganische und organische Buildersubstanzen, Bleichmittel, Substanzen, welche die Öl- und Fettauswaschbarkeit positiv beeinflussen, Vergrauungsinhibitoren, gegebenenfalls Substanzen, welche die Löslichkeit und die Lösegeschwindigkeit der einzelnen granularen Komponenten und/oder der gesamten Mittel verbessern, textilweichmachende Stoffe, Farb- und Duftstoffe sowie alkalische und/oder neutrale Salze in Form ihrer Natrium- und/oder Kaliumsalze.

Als Tenside kommen in den erfindungsgemäßen Mitteln und, falls diese nicht ausschließlich aus mit der Mischung aus optischem Aufheller und nichtionischem Tensid beaufschlagten Teilchen bestehen, insbesondere



tetrahydrat und das Natriumperboratmonohydrat sowie das Natriumpercarbonat besondere Bedeutung. Weitere brauchbare Bleichmittel sind beispielsweise Peroxypropylphosphate, Citratperhydrate sowie persäure Salze oder Persäuren, wie Perbenzoate, Peroxophthalate, Diperazelaensäure oder Diperdodecandisäure. Der Gehalt der Mittel an Bleichmitteln beträgt vorzugsweise 5 bis 25 Gew.-% und insbesondere 10 Gew.-% bis 20 Gew.-%, wobei vorteilhafterweise Perboratmonohydrat und/oder Percarbonat eingesetzt wird. Die Bleichmittel können sowohl in den extrudierten als auch in den nicht-extrudierten Komponenten des Mittels enthalten sein. Dabei ist es bevorzugt, Perborate über extrudierte Komponenten in das Mittel einzubringen, während Percarbonate vorzugsweise in Form nahezu kugelförmiger nicht-extrudierter Granulate eingesetzt werden.

Um beim Waschen bei Temperaturen von 60°C und darunter eine verbesserte Bleichwirkung zu erreichen, können Bleichaktivatoren in die Mittel eingearbeitet werden. Beispiele hierfür sind mit H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> organische Persäuren bildende N-Acyl- beziehungsweise O-Acyl-Verbindungen, vorzugsweise N,N'-tetraacylierte Diamine, p-(Alkanoyloxy)benzolsulfonate, ferner Carbonsäureanhydride und Ester von Polyolen wie Glucosepentaacetat. Weitere bekannte Bleichaktivatoren sind acetylierte Mischungen aus Sorbitol und Mannitol, wie sie beispielsweise in der europäischen Patentanmeldung EP-A-0 525 239 beschrieben werden. Besonders bevorzugte Bleichaktivatoren sind N,N,N',N'-Tetraacetylthylendiamin (TAED), 1,5-Diacetyl-2,4-dioxo-hexahydro-1,3,5-triazin (DADHT) und acetylierte Sorbitol-Mannitol-Mischungen (SORMAN®). Auch die aus der deutschen Patentanmeldung DE 44 43 177 bekannten Bleichaktivatorkombinationen können eingesetzt werden. Derartige Bleichaktivatoren sind normalerweise in Mengen von 1 Gew.-% bis 10 Gew.-%, insbesondere 2 Gew.-% bis 5 Gew.-% enthalten. Zusätzlich zu den genannten konventionellen Bleichaktivatoren, die unter Perhydrolysebedingungen Peroxocarbonsäuren liefern, oder an deren Stelle können auch Übergangsmetallsalze oder -komplexe als sogenannte Bleichkatalysatoren enthalten sein, wobei insbesondere die in der deutschen Patentanmeldung DE 44 16 438 beschriebenen Substanzen in Frage kommen. Insbesondere werden derartige bleichaktivierende Wirkstoffe in granularer Form, also als weitere granuläre Komponente in die erfindungsgemäßen Mittel eingebracht.

Zusätzlich können die Mittel auch Inhaltsstoffe enthalten, welche die Öl- und Fettauswaschbarkeit aus Textilien positiv beeinflussen, sogenannte soll release-Wirkstoffe. Dieser Effekt wird besonders deutlich, wenn ein Textil verschmutzt wird, das bereits vorher mehrfach mit einem erfindungsgemäßen Waschmittel, das diesen öl- und fettlösenden Inhaltsstoff enthält, gewaschen wird. Zu den bevorzugten öl- und fettlösenden Inhaltsstoffen zählen beispielsweise nichtionische Celluloseether wie Methylcellulose und Methylhydroxypropylcellulose mit einem Anteil an Methoxyl-Gruppen von 15 bis 30 Gew.-% und an Hydroxypropoxyl-Gruppen von 1 bis 15 Gew.-%, jeweils bezogen auf den nichtionischen Celluloseether, sowie die aus dem Stand der Technik bekannten Polymere der Phthalsäure und/oder der Terephthalsäure beziehungsweise von deren Derivaten mit gegebenenfalls polymeren Diolen, insbesondere Polymere aus Ethylenterephthalaten und/oder Polyethylenglykolterephthalaten oder anionisch und/oder nichtionisch modifizierte Derivaten von diesen. Diese Substanzen können sowohl in den extrudierten als auch in nicht-extrudierten granularen Komponenten enthalten sein, wobei ihr Gehalt in nicht-extrudierten granularen Komponenten, die zum Beispiel nach den Verfahren der deutschen Patentanmeldungen DE 44 08 360, DE 195 40 524 oder DE 195 45 723 hergestellt werden können, bevorzugt ist.

Vergrauungsinhibitoren haben die Aufgabe, den von der Faser abgelösten Schmutz in der Flotte suspendiert zu halten und so das Wiederaufziehen des Schmutzes zu verhindern. Hierzu sind wasserlösliche Kolloide meist organischer Natur geeignet, beispielsweise die wasserlöslichen Salze polymerer Carbonsäuren, Leim, Gelatine, Salze von Ethercarbonsäuren oder Ethersulfonsäuren der Stärke oder der Cellulose oder Salze von sauren Schwefelsäureestern der Cellulose oder der Stärke. Auch wasserlösliche, saure Gruppen enthaltende Polyamide sind für diesen Zweck geeignet. Weiterhin lassen sich lösliche Stärkepräparate und andere als die obengenannten Stärkeprodukte verwenden, z. B. abgeante Stärke, Aldehydstärken usw. Auch Polyvinylpyrrolidon ist brauchbar. Bevorzugt werden jedoch Celluloseether, wie Carboxymethylcellulose (Na-Salz), Methylcellulose, Hydroxyalkyl-cellulose und Mischether, wie Methylhydroxyethylcellulose, Methylhydroxypropylcellulose, Methylcarboxymethylcellulose und deren Gemische, sowie Polyvinylpyrrolidon beispielsweise in Mengen von 0,1 bis 5 Gew.-%, bezogen auf die Mittel, eingesetzt. Auch diese Substanzen können sowohl in den extrudierten als auch in den nicht-extrudierten granularen Komponenten enthalten sein.

Als in erfindungsgemäßen Mitteln gegebenenfalls enthaltene Enzyme kommen solche aus der Klasse der Proteasen, Lipasen, Cutinasen, Amylasen, Pullulanasen, Cellulasen, Oxidasen, Peroxidasen beziehungsweise deren Gemische in Frage. Besonders gut geeignet sind aus Bakterienstämmen oder Pilzen, wie *Bacillus subtilis*, *Bacillus licheniformis*, *Streptomyces griseus* und *Humicola insolens* gewonnene enzymatische Wirkstoffe. Vorzugsweise werden Proteasen vom Subtilisin-Typ und insbesondere Proteasen, die aus *Bacillus lentus* gewonnen werden, eingesetzt. Dabei sind Enzymmischungen, beispielsweise aus Protease und Amylase oder Protease und Lipase beziehungsweise lipolytisch wirkenden Enzymen oder Protease und Cellulase oder aus Cellulase und Lipase beziehungsweise lipolytisch wirkenden Enzymen oder aus Protease, Amylase und Lipase beziehungsweise lipolytisch wirkenden Enzymen oder Protease, Lipase beziehungsweise lipolytisch wirkenden Enzymen und Cellulase, insbesondere jedoch Protease- und/oder Lipase-haltige Mischungen beziehungsweise Mischungen mit lipolytisch wirkenden Enzymen von besonderem Interesse. Beispiele für derartige lipolytisch wirkende Enzyme sind die bekannten Cutinasen. Die Enzyme sind vorzugsweise an Trägerstoffen adsorbiert und/oder in Hüllsubstanzen eingebettet, um sie gegen vorzeitige Zersetzung zu schützen. Der Anteil der Enzyme, Enzymmischungen oder Enzymgranulate kann beispielsweise etwa 0,1 Gew.-% bis 5 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 Gew.-% bis etwa 2 Gew.-% betragen.

Beim Einsatz in maschinellen Waschverfahren kann es von Vorteil sein, den Mitteln übliche Schaumregulatoren beziehungsweise -inhibitoren zuzusetzen. Als Schaumminhibitoren eignen sich beispielsweise Seifen natürlicher oder synthetischer Herkunft, die einen hohen Anteil an C<sub>18</sub>-C<sub>24</sub>-Fettsäuren aufweisen. Geeignete nichtten-

sidartige Schaum-inhibitoren sind beispielsweise Organopolysiloxane und deren Gemische mit mikrofeiner, gegebenenfalls silanierter Kieselsäure sowie Paraffine, Wachse, Mikrokristallinwachs und deren Gemische mit silanierter Kieselsäure oder Bistearylethylendiamid. Mit Vorteilen werden auch Gemische aus verschiedenen Schaum-inhibitoren verwendet, zum Beispiel solche aus Silikonen, Paraffinen oder Wachsen. Vorzugsweise sind die Schaum-inhibitoren, insbesondere Silikon- und/oder Paraffin-haltige Schaum-inhibitoren, an eine granulare, in Wasser lösliche beziehungsweise dispergierbare Trägersubstanz gebunden und bilden somit eine weitere granulare Komponente der erfindungsgemäßen Mittel. Insbesondere sind dabei Mischungen aus Paraffinen und Bistearylethylendiamid und Mischungen aus Paraffinen und Silikonen auf Trägermaterialien bevorzugt. Granulate, welche Mischungen aus Paraffinen und Silikonen im Gewichtsverhältnis von 1 : 1 bis 3 : 1 enthalten, sind hierbei besonders bevorzugt.

Die obengenannten weiteren Inhaltsstoffe der erfindungsgemäßen Mittel können auch als feinkörnige Komponenten in den Mitteln enthalten sein. Unter feinkörnigen Komponenten werden solche verstanden, die eine Teilchengröße kleiner als 0,2 mm aufweisen. Aus Homogenitätsgründen und um Separierungen zu vermeiden sind derartige Feinkornanteile vorzugsweise jedoch nur in Mengen nicht oberhalb 10 Gew.-% und insbesondere nicht oberhalb 5 Gew.-% in den Mitteln enthalten.

Einige feinkörnige Komponenten können auch dazu benutzt werden, vorhandene Granulate abzupudern, dadurch beispielsweise Klebrigkeiten der Granulate zu verringern und die Schüttdichten der einzelnen Granulate als auch des gesamten Mittels zu erhöhen. Geeignete derartige Oberflächenmodifizierer sind aus dem Stand der Technik, zum Beispiel der internationalen Patentanmeldung WO-A-94/01526 bekannt. Neben weiteren geeigneten sind dabei feinteilige Zeolithe, Kieselsäuren, die auch hydrophobiert sein können, amorphe Silikate, Fettsäuren oder Fettsäuresalze, beispielsweise Calciumstearat, insbesondere jedoch Fällungskieselsäuren, Mischungen aus Zeolith und Kieselsäuren oder Mischungen aus Zeolith und Calciumstearat bevorzugt.

Die Schüttdichte der granularen Waschmittel liegt normalerweise oberhalb 600 g/l, vorzugsweise bei mindestens 725 g/l und insbesondere im Bereich von 745 g/l bis 950 g/l. Aufgrund der hohen Anteile an kugelförmigen Granulaten tritt das Phänomen auf, daß die Dichte des granularen Mittels nach dem Schöpfen mit einem derzeit handelsüblichen Schöpfgefäß aus einer handelsüblichen Packung, die sogenannte Schöpfdichte, höher ist als die zunächst festgestellte Schüttdichte. Vorzugsweise liegt die Schöpfdichte der Mittel bei Werten oberhalb von 790 g/l, insbesondere im Bereich von 800 g/l bis 820 g/l. Um derart hohe Schüttdichten des gesamten Mittels zu erreichen, ist es erforderlich, daß auch die einzelnen und insbesondere die granularen Komponenten bereits hohe Schüttdichten aufweisen.

Zur Herstellung der erfindungsgemäßen Mittel geeignet sind insbesondere solche Verfahren, in denen mehrere Teilkomponenten, von denen mindestens eine extrudiert ist, mit nicht-extrudierten granularen Komponenten, beispielsweise sprühgetrockneten und/oder granulierten Komponenten miteinander vermischt werden können. Dabei ist es auch möglich, daß sprühgetrocknete oder granulierten Komponenten nachträglich in der Aufbereitung beispielsweise mit nichtionischen Tensiden, insbesondere ethoxylierten Fettalkoholen, nach den üblichen Verfahren beaufschlagt werden. Ebenso ist es möglich und kann in Abhängigkeit von der Rezeptur von Vorteil sein, wenn weitere einzelne Bestandteile des Mittels, beispielsweise Carbonate, Citrat beziehungsweise Citronensäure oder andere Polycarboxylate beziehungsweise Polycarbonsäuren, polymere Polycarboxylate, Zeolith und/oder Schichtsilikate, beispielsweise schichtförmige kristalline Disilikate, hinzugemischt werden, wobei der Anteil an Feinkornanteilen im Mittel, also an Teilchen mit einer Teilchengröße unterhalb 0,2 mm, nicht oberhalb 15 Gew.-%, insbesondere nicht oberhalb 5 Gew.-%, jeweils bezogen auf das gesamte Mittel, liegen sollte. Es ist möglich, in diesem Aufbereitungsschritt die gesamte Mischung der granularen Komponenten mit der Mischung aus optischem Aufheller und nichtionischem Tensid zu beaufschlagen.

#### Beispiele

Ein durch Sprühtrocknung hergestelltes Pulver P1, enthaltend 40 Gew.-% Zeolith Na-A, 26 Gew.-% Alkylbenzolsulfonat, 10 Gew.-% Natriumcarbonat, 1 Gew.-% nichtionisches Tensid, 3 Gew.-% Natriumsilikat, 2 Gew.-% Seife, 4 Gew.-% polymeres Polycarboxylat sowie auf 100 Gew.-% Wasser, und ein zum Vergleich ebenso hergestelltes Pulver VP1, das 0,5 Gew.-% mitversprühten optischen Aufheller enthielt und ansonsten wie P1 zusammengesetzt war (Ausgleich über den Wassergehalt), wurde mit den in Tabelle 1 angegebenen Stoffen vermischt und das so entstandene Vorgemisch wurde nach dem Verfahren gemäß europäischem Patent EP 0 486 592 B1 durch Extrusion in Granulate E1 beziehungsweise VE1 überführt. E1 wurde bei 30°C innerhalb von ca. 30 Sekunden mit 0,7 Gew.-% (bezogen auf entstehendes Fertigprodukt) einer Mischung aus 35 Gew.-% optischem Aufheller (Gemisch aus Blankophor® MBBH und Tinopal® CBS-X), 58 Gew.-% nichtionischem Tensid (3-fach ethoxylierter C<sub>12/14</sub>-Fettalkohol) und 7 Gew.-% Wasser bedüst. Nach Abmischung mit den in Tabelle 2 angegebenen weiteren Komponenten in den angegebenen Mengen wurde der Weißgrad nach Berger des erhaltenen erfindungsgemäßen Mittels M1 zu 81,3 bestimmt, während das die gleiche Menge des gleichen optischen Aufhellers enthaltende Mittel VM1 einen Weißgrad von lediglich 67 aufwies. Wurden alle Komponenten der in Tabelle 2 für M1 angegebenen Zusammensetzung mit der gleichen Menge der obengenannten Mischung aus nichtionischem Tensid und optischem Aufheller bedüst (Mittel M2), ergab sich ein Weißgrad nach Berger von 79. Wenn man den optischen Aufheller nicht mitversprühte, sondern auf das aufhellerfreie Turmpulver vor dessen Einarbeitung in das zu extrudierende Vorgemisch aufbrachte, unterschied sich der Weißgrad nicht signifikant von dem von V1.

Tabelle 1

Extrudat-Zusammensetzung [Gew.-%]

	VE1	E1
P1	-	61,7
VP1	61,7	-
Na-Perborat (Monohydrat)	20,8	20,8
Aniontensidcompound <sup>a)</sup>	5,5	5,5
polymeres Polycarboxylat	5,5	5,5
Zeolith Na-A	3,2	3,2
nichtionisches Tensid	3,5	3,5
Wasser	Rest auf 100	

a): Granulat aus 85 Gew.-% der Natriumsalze von Kokos- und Talgfettalkoholsulfat im Gewichtsverhältnis 1:1, 12 Gew.-% Natriumsulfat, Rest unsulfurierte Anteile und Wasser, hergestellt durch Granulierung und gleichzeitige Trocknung in der Wirbelschicht gemäß WO-A-93/04162

Tabelle 2

Zusammensetzung der Fertigprodukte [Gew.-%]

	M1	VM1
E1	82,7	-
Niotensid/Aufheller-Mischung	0,7	-
VE1	-	83,4
TAED-Granulat	8,5	8,5
Schauminhibitor-Granulat	3,6	3,6
Enzym-Granulat	1,6	1,6
Soil-Repellent-Granulat	1,0	1,0
Abpuderungsmittel <sup>b)</sup>	1,5	1,5
Duftstoff	0,4	0,4

b) : Gemisch aus Zeolith Na-A und Kieselsäure

## Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung granularer Waschmittel mit einer Schüttdichte von mindestens 600 g/l, wobei man ein homogenes Vorgemisch aus Waschmittelinhaltsstoffen bei hohen Drucken von 25 bis 200 bar durch eine Lochform strangförmig verpreßt, den Strang auf eine vorzubestimmende Granulatdimension zerschneidet und anschließend gegebenenfalls weitere teilchenförmige Waschmittelinhaltsstoffe zumischt, dadurch gekennzeichnet, daß man auf das Extrudat eine flüssige Mischung aus optischem Aufheller und nichtionischem Tensid aufbringt.

2. Verfahren zur Herstellung granularer Waschmittel, die optischen Aufheller enthalten, dadurch gekennzeichnet, daß man auf das Mittel oder mindestens eine granulare Komponente des aus mehreren granularen Komponenten bestehenden Mittels eine flüssige Mischung aus optischem Aufheller und nichtionischem Tensid aufbringt.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß man den optischen Aufheller unter den Derivaten der Diaminostilbendisulfonsäure und/oder Diphenylstyrylsulfonsäure beziehungsweise deren Alkalimetallsalzen auswählt.

4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß der optische Aufheller ein Salz der 4,4'-Bis(2-anilino-4-morpholino-1,3,5-triazinyl-6-amino)stilben-2,2'-disulfonsäure oder gleichartig aufgebauter Verbindungen, die anstelle der Morpholino-Gruppe eine Diethanolaminogruppe, eine Methylaminogruppe, eine Anilinogruppe oder eine 2-Methoxyethylaminogruppe tragen, ist.

5. Verfahren nach Anspruch 3 oder 4, dadurch gekennzeichnet, daß man Gemische aus optischen Aufhellern, insbesondere der Handelsprodukte Blankophor® MBBH und Tinopal® CBS-X in Gewichtsverhältnissen von 6 : 1 bis 2 : 1 einsetzt.

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß man als nichtionische Tenside alkoxylierte, insbesondere ethoxylierte primäre Alkohole mit 8 bis 18 C-Atomen und durchschnittlich 1 bis 12 Mol Alkylenoxid, insbesondere Ethylenoxid (EO) pro Mol Alkohol eingesetzt, in denen der Alkoholrest linear oder bevorzugt in 2-Stellung methylverzweigt sein kann beziehungsweise lineare und methylverzweigte Reste im Gemisch enthalten kann, einsetzt.

7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß man als nichtionische Tenside Alkoholethoxylate mit linearen Resten aus Alkoholen nativen Ursprungs mit 12 bis 18 C-Atomen, zum Beispiel aus Kokos-, Palm-, Talgfett- oder Oleylalkohol, und durchschnittlich 2 bis 8 EO pro Mol Alkohol einsetzt.

8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß die auf das Mittel oder zumindest eine Komponente des Mittels aufzubringende Mischung 20 Gew.-% bis 35 Gew.-%, insbesondere 24 Gew.-% bis 29 Gew.-% optischen Aufheller, 60 Gew.-% bis 80 Gew.-%, insbesondere 71 Gew.-% bis 76 Gew.-% nichtionisches Tensid und bis zu 10 Gew.-%, insbesondere 0,01 Gew.-% bis 7 Gew.-%

Wasser enthält

9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß man 0,3 Gew.-% bis 2 Gew.-%, insbesondere 0,5 Gew.-% bis 1,5 Gew.-%, jeweils bezogen auf gesamtes Mittel, der Mischung aus optischem Aufheller und nichtionischem Tensid aufbringt.
10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß man die Mischung aus optischem Aufheller und nichtionischem Tensid auf eine extrudierte Komponente aufbringt, die eine Schüttdichte von mindestens 740 g/l, vorzugsweise im Bereich von 750 g/l bis 870 g/l und insbesondere im Bereich von 770 g/l bis 830 g/l aufweist.
11. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß der Anteil der beaufschlagten Komponente am gesamten Waschmittel bei mindestens 30 Gew.-%, vorzugsweise im Bereich von 65 Gew.-% bis 95 Gew.-%, insbesondere 70 Gew.-% bis 85 Gew.-% liegt.
12. Teilchenförmiges, gewünschtenfalls aus mehreren granularen Komponenten zusammengesetztes Waschmittel, welches optischen Aufheller enthält, dadurch gekennzeichnet, daß es mindestens eine granulare Komponente enthält, welche einen zumindest partiellen Überzug aus einer Mischung aus nichtionischem Tensid und optischem Aufheller aufweist.
13. Teilchenförmiges Waschmittel mit einer Schüttdichte von mindestens 600 g/l, enthaltend mindestens eine extrudierte Komponente sowie gegebenenfalls weitere, nicht extrudierte granulare Komponenten, dadurch gekennzeichnet, daß mindestens eine extrudierte Komponente einen zumindest partiellen Überzug aus einer Mischung aus nichtionischem Tensid und optischem Aufheller aufweist.
14. Mittel nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, daß seine Schüttdichte bei mindestens 725 g/l, insbesondere im Bereich von 745 g/l bis 950 g/l liegt.

25

30

35

40

45

50

55

60

65

- Leerseite -